

N° 672.205



Classification internationale :

Brevet mis en lecture le :

10-5-1966

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :

Vu le procès-verbal dressé le 10 novembre 1965 à 15 h. 55  
au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE PROCTER & GAMBLE COMP-  
NY,

301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio (Etats-Unis  
d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Nouveaux adjuvants pour compositions  
détergentes.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeureront joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 10 mai 1966.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

Case 798  
B 40 779  
A.D.

## DESCRIPTION

jointe à une demande de

## BREVET BELGE

déposée par la société dite :

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

ayant pour objet : " Nouveaux adjuvants pour compositions  
détergentes "

---

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION

La présente invention est relative à une nouvelle classe de composés et à des compositions détergentes améliorées contenant ces composés. Elle concerne plus particulièrement une nouvelle classe d'acides méthylène diphosphoniques substitués et leurs sels solubles dans l'eau, qui possèdent d'excellentes propriétés d'adjuvants de détergence avec une gamme étendue d'agents tensio-actifs détergents. Les nouvelles compositions de blanchissage dont le pouvoir de nettoyage est augmenté par ces nouveaux composés sont aussi décrites.

L'addition d'adjuvants actifs au savon et au détergent synthétique et la propriété qu'ont ces produits d'améliorer le pouvoir détergent de ces composés détergents sont bien connues. Le comportement exact et le mécanisme d'action de ces adjuvants n'ont jamais été complètement expliqués, toutefois. Bien qu'on ait trouvé de nombreuses explications du comportement de ces adjuvants, on n'a pas encore déterminé une série de critères qui permettent de prédire exactement quels composés possèdent en fait ces propriétés adjuvantes.

Ceci peut être expliqué en partie par la nature complexe de la détergence proprement dite et les innombrables facteurs mis en jeu. Parmi les nombreux aspects des systèmes adjuvants détergents dans lesquels on pense que les adjuvants jouent un rôle, on peut citer des facteurs tels que la stabilisation des suspensions de salissures solubles, l'émulsifi-

cation des particules de salissures, la tensio-activité des solutions détergentes aqueuses, la solubilisation des produits insolubles dans l'eau, les propriétés moussantes des solutions de lavage, la peptisation des agglomérats de salissures, la neutralisation des souillures acides et l'inactivation des constituants minéraux présents dans la solution de lavage et qui ont tendance à la durcir. On pourrait mentionner d'autres domaines dans lesquels un adjuvant actif pourrait jouer peut-être un rôle important. Le fait est qu'on n'a pas trouvé de règle nette concernant les propriétés physiques ou les structures chimiques et qui permettrait de prédire le comportement de produits chimiques comme adjuvants de détergence.

Parmi les adjuvants déjà décrits dans l'art antérieur, on peut citer les sels alcalins minéraux solubles dans l'eau, utilisés seuls ou en combinaison. Des exemples sont les carbonates, les borates, les phosphates, les polyphosphates, les bicarbonates et les silicates alcalins.

Des exemples d'adjuvants organiques déjà connus et qu'on peut utiliser seuls ou en combinaison sont les aminopolycarboxylates des métaux alcalins, d'ammonium ou d'ammonium substitué, par exemple l'éthylène diamine tétracétate de sodium et de potassium, le N-(2-hydroxyéthyl)-éthylène diamine triacétate de sodium et de potassium; le nitrilotricacétate de sodium et de potassium et le N-(2-hydroxyéthyl)-nitrilotriacétate de sodium, de potassium et de triéthanolammonium. Les sels alcalins de

l'acide phytique, tels que le phytate de sodium conviennent aussi comme adjuvants de détergence organiques.

5 Un intérêt toujours croissant pour les adjuvants actifs décrits a provoqué le développement de nombreux produits pouvant jouer le rôle d'adjuvant. Cet intérêt accru a attiré l'attention sur le besoin en adjuvants améliorés exempts des limitations et des désavantages inhérents aux anciens adjuvants.

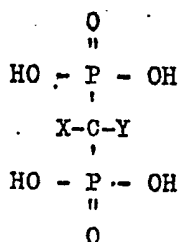
10 Un de ces désavantages est lié à la classe des produits adjuvants actifs qui est probablement la plus largement utilisée, savoir la série des composés polyphosphates minéraux condensés comme les tripolyphosphates alcalins et les phosphates alcalins condensés davantage. Ces composés ont une forte tendance, lorsqu'ils sont utilisés  
15 dans des composés détergents, à s'hydrolyser en composés phosphorés moins condensés qui sont des adjuvants actifs relativement inférieurs et qui, en fait, forment des précipités indésirables dans la solution aqueuse de lavage. Un exemple de ces formes inférieures est l'orthophosphate.

20 La présente invention a donc essentiellement pour objet une nouvelle classe de composés, savoir des acides méthylènediphosphoniques substitués et leurs sels, utilisables notamment comme adjuvants de détergence utiles. Un autre but de l'invention est de fournir des compositions  
25 détergentes améliorées contenant comme adjuvant actif un méthylènediphosphonate substitué, soluble dans l'eau ayant la structure générale décrite ci-dessous. En particulier, les compositions détergentes améliorées selon l'invention et contenant, à titre d'adjuvant actif, un méthylène diphos-

phonate substitué soluble dans l'eau, possèdent dans l'eau froide une efficacité surprenante. L'invention concerne par ailleurs des compositions détergentes dans lesquelles les adjuvants comprennent au moins un des composés spécifiés ci-dessous, tandis que le détergent actif est choisi dans une classe importante d'agents tensio-actifs détergents.

D'autres caractéristiques et possibilités d'application de la présente invention apparaîtront au cours de la description détaillée donnée ci-après. Il est néanmoins entendu que la description détaillée et les exemples particuliers, tout en indiquant des aspects préférés de l'invention, ne sont donnés que dans un simple but illustratif, car divers changements et diverses modifications appartenant à l'esprit et au domaine de l'invention apparaîtront aux hommes de l'art au cours de la description qui suit.

Conformément à l'invention, la nouvelle classe d'acides méthylènediphosphoniques substitués répond à la formule générale suivante :



dans laquelle chacun des groupes X et Y représente un radical méthyle, benzyle, halogène, carboxyméthylène, ou un atome d'hydrogène, l'un au moins des groupes X et Y étant différent de l'hydrogène.

Les composés répondant à la formule ci-dessus constituent une classe de composés inconnue auparavant. Les produits appartenant à cette classe peuvent avoir diverses utilisations. Par exemple, ils peuvent servir d'inter-  
5 médiaires intéressants dans la préparation d'autres composés comme les dérivés d'oxydes de phosphine qui sont des agents tensio-actifs connus. De plus, les oxydes de phosphine fabriqués à partir des composés selon l'invention peuvent être utilisés comme agents de récupération pour l'uranium.

10 On a trouvé plus particulièrement toutefois que les dérivés solubles dans l'eau des nouveaux composés de l'invention sont de façon surprenante des adjuvants de détergence extrêmement efficaces. Ils offrent l'avantage par rapport aux adjuvants déjà connus de pouvoir être utilisés  
15 en quantités proportionnellement plus petites sans porter préjudice aux performances totales de nettoyage. D'autres avantages aussi intéressants sont décrits ci-après.

Bien qu'on puisse préparer selon l'invention n'importe quel sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'ammonium substitué (tel que le triéthanolammonium), on préfère  
20 utiliser les dérivés alcalins. Les métaux alcalins convenables sont le sodium et le potassium. Selon l'invention, on obtient généralement ces composés sous la forme de sels tétrasodiques et trisodiques. Chacune des formes plus faiblement neutralisées telles que celle des dérivés monosodiques et disodiques  
25 ou de l'acide libre a un pouvoir d'adjuvant de détergence comparable aux sels trisodique et tétrasodique, pourvu qu'on ajoute une base alcaline pour ajuster de pH de la solution

de lavage à une valeur comprise entre 8 et 12 environ. On peut utiliser à cet effet les bases courantes comme les silicates, phosphates, borates et carbonates alcalins. On peut aussi utiliser des bases alcalines libres comme la soude et la potasse.

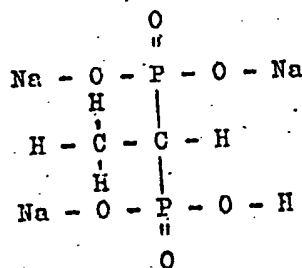
5

Des exemples illustratifs des nouveaux composés selon l'invention sont les dérivés alcalins décrits ci-après. C'est le sel trisodique qui sert d'exemple mais, naturellement, les autres sels alcalins solubles dans l'eau entrent dans le cadre de la présente invention.

10

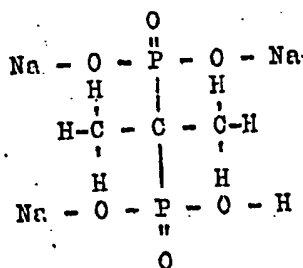
(1) éthylidènediphosphonate trisodique,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$

15



(2) isopropylidènediphosphonate trisodique,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$

20

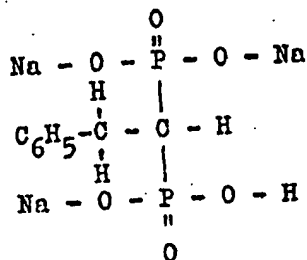


25

d

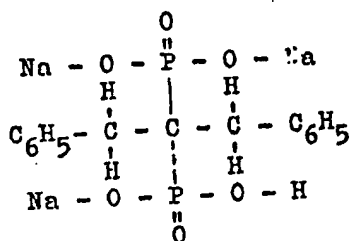


- (3) benzyl-méthylènediphosphonate trisodique  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



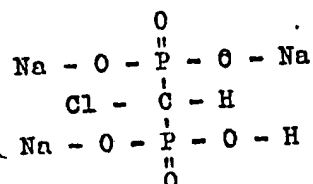
5

- (4) bis(benzyl)-méthylènediphosphonate trisodique  
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



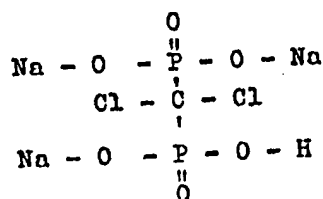
10

- (5) monochlorométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{ClCH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



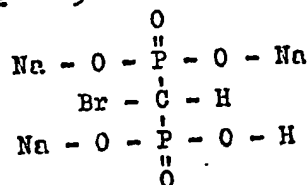
15

- (6) dichlorométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{Cl}_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



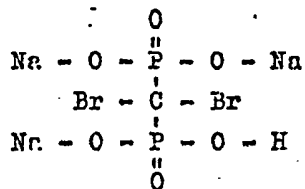
20

- (7) monobromométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{BrCH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



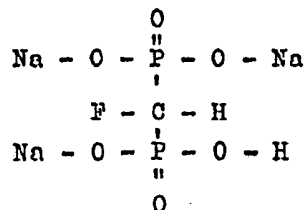
25

- (8) dibromométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{Br}_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



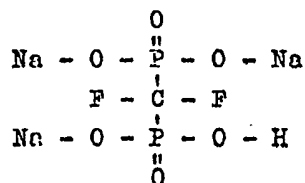
5

- (9) monofluorométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{F C H}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



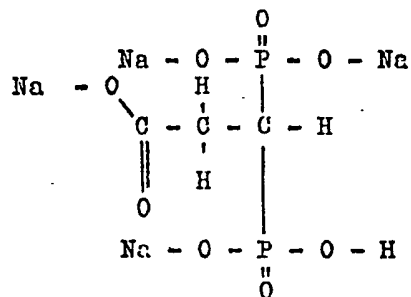
10

- (10) difluorométhylènediphosphonate trisodique  
 $\text{F}_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



15

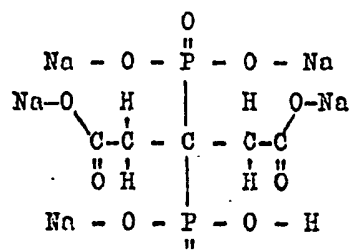
- (11) 2-carboxyéthylidènediphosphonate tétrasodique  
 $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$



20

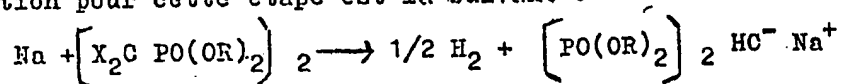
- (12) bis(carboxyméthyl) méthylène diphosphonate pentasodique  
 $(\text{NaO}_2\text{CCH}_2)_2\text{C}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$

25



30

Les moyens pour préparer ces nouveaux composés comportent essentiellement, comme première étape, une réaction du type d'oxydoréduction entre un agent de métallisation comme le sodium, l'hydruure de sodium, le potassium ou l'alliage eutactique potassium-sodium et un ester tétraalcoyle de l'acide méthylènediphosphonique. Cette réaction est extrêmement exothermique et il est essentiel de la réaliser à basse température de l'ordre de 0 à 35°C, et de préférence entre 15 et 30°C. Le produit réactionnel est un carbanion qui dérive du groupe méthylène actif présent dans l'ester de départ. L'équation pour cette étape est la suivante :



On fait alors réagir ce carbanion avec un agent d'alcoylation ou un agent d'halogénéation convenable, pour obtenir l'ester de tétraalcoyle substitué de l'acide méthylène diphosphonique.

On peut habituellement purifier les esters phosphonates ainsi obtenus par simple distillation, si on le désire, après élimination des sous-produits salins. Le plus souvent, on transforme directement le produit brut en acide phosphonique libre par des procédés connus, par exemple par hydrolyse à l'acide chlorhydrique concentré ou dans le cas des esters isopropyliques par pyrolyse. L'addition d'une base comme la soude ou la potasse aux acides donne naissance aux sels correspondants.

On peut préparer selon le procédé suivant l'ester de tétraalcoyle de l'acide méthylène diphosphoni-

que utilisé comme produit de départ pour préparer les nouveaux composés selon l'invention.

Préparation du méthylènediphosphonate de tétraisopropyle

On a fait réagir 624,7 g de triisopropyl phosphite (3 moles, 681 ml) et 173,9 g de dibromométhane (1 mole, 70 ml) dans un appareil réactionnel composé d'un ballon tricol de 11, muni d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'une colonne de fractionnement pour séparer le bromure d'isopropyle du mélange à reflux. La colonne à fractionner était fabriquée à partir d'un réfrigérant de Liébig de 91,5 cm modifié pour recevoir des hélices de verre de 6,35 mm comme remplissage. Un récipient de distillation de Barrett, modifié par addition d'une gaine thermométrique et d'un thermomètre était relié au sommet de la colonne de fractionnement; le sommet du récipient de Barrett était muni d'un Dewar refroidi à la neige carbonique et protégé de l'humidité atmosphérique par un tube desséchant. On a rapidement porté au reflux à 143°C la température du mélange réactionnel. On a maintenu à 65°C la température de l'eau de circulation dans le réfrigérant à reflux. Cette température était suffisante pour condenser le produit de départ non réagi et pour permettre au sous-produit, le bromure d'isopropyle, de distiller. L'apport de chaleur à la réaction était effectué de façon telle qu'un vigoureux reflux a continué à mesure que la température du mélange augmentait lentement. Au bout de 2 heures de chauffage, on a observé le premier distillat et au bout de 5 heures on avait collecté au total 33 g de

bromure d'isopropyle. On a laissé croître la température du mélange réactionnel à 185°C pendant 12 heures et on l'a maintenue au moyen d'un contrôle électronique de la température pendant le reste de la réaction.

5                    Au bout de 16 heures environ, la réaction était sensiblement complète à en juger par le rendement en bromure d'isopropyle, 231 g, qui représentait un rendement de 92 % environ. Un chauffage supplémentaire ne servait à rien bien qu'on ait utilisé parfois des temps de  
10 réaction de 20 heures.

                  Lorsque la réaction a été complète, on a transféré le mélange réactionnel dans un ballon à distiller et on a éliminé les produits à bas point d'ébullition (phosphite en excès, etc) dans un petit appareil à distiller  
15 sous un vide de 0,1 mm de mercure, les températures de tête s'élevant à 50°C. A ce moment, le contenu du ballon pesait environ 330 g et était constitué par du méthylène diphosphonate de tétraisopropyle à 93-95 %. La pureté de ce produit était suffisante pour la synthèse des  
20 nouveaux composés de l'invention.

                  Si l'on désire un produit plus pur, on peut introduire une pompe à vide de forte capacité dans le système et réduire la pression à 0,005 mm de mercure. On recueille le produit passant entre 80 et 116°C et  
25 on le redistille dans une colonne Vigreux de 61 cm chauffée électriquement.

                  Dans la préparation de l'ester de tétraalcoy , on doit particulièrement veiller à ce que les

produits de départ soient purs et fraîchement distillés car la présence de résidus acides dans le produit provoque une décomposition prématurée à la distillation. Dans ce cas, on doit aussitôt neutraliser le produit après quoi on peut reprendre la distillation. La neutralisation est longue et laborieuse et elle n'est pas recommandée pour remplacer la purification initiale des réactifs.

On doit noter que le produit obtenu par fractionnement dans une colonne Vigreux est presque aussi pur que le produit obtenu par fractionnement soigneux dans une colonne à bande tournante de 61 cm; le rendement est aussi beaucoup amélioré car le passage rapide réduit la durée de chauffage et, par conséquent, la quantité de résines indistillables. Le résidu résineux dans le ballon ne doit cependant pas être jeté car l'hydrolyse de ce produit donne de l'acide méthylène-diphosphonique d'une pureté remarquable.

On peut utiliser dans la présente invention le méthylène diphosphonate de tétraalcoyle préparé selon le procédé précité ainsi qu'on l'a illustré dans l'exemple suivant.

#### Exemple I

(A) Préparation d'éthylidène diphosphonate de tétraisopropyle.

On a dispersé 11,5 g de sodium (0,5 mole) dans 200 ml de toluène bouillant contenu dans un tricol de 500 ml muni d'une ampoule à robinet, d'un réfrigérant

de Friedrich et d'un agitateur à grande vitesse. On a refroidi la dispersion de sodium à 20° et l'on a ajouté goutte à goutte 172,2 g (0,5 mole, 181,2 ml) de méthylènediphosphonate de tétraisopropyle à une vitesse telle que la réaction puisse être contrôlée et à une température inférieure à 30°C, obtenue par refroidissement extérieur avec de la carboglace. Une fois la réaction achevée, on a remplacé l'agitateur à grande vitesse par un agitateur magnétique. On a ajouté goutte à goutte de l'iodométhane (0,55 mole, 78 g) à la solution agitée en maintenant la température au-dessous de 30°C. Cette réaction était très exothermique et exigeait un refroidissement considérable. L'addition terminée, le mélange réactionnel se présentait sous la forme d'une solution homogène jaune-clair, et on a commencé à chauffer avec précaution. On a élevé graduellement la température à 80°C et on l'a maintenue à cette valeur pendant 3,5 heures. On a filtré l'iodure de sodium qui avait précipité et on a réduit le filtrat à un volume constant sous vide. On a dilué le résidu huileux visqueux avec 350 ml d'eau et on l'a extrait à l'hexane pendant 15 heures dans un extracteur continu. Lorsque la solution hexanique a été réduite à un volume constant, il restait 154 g d'éthylidène-diphosphonate de tétraisopropyle brut, ce qui constitue un rendement de 84,9 %.  $N_D^{25} = 1,4319$ . Analyse : calculé pour  $C_{14}H_{32}O_6P_2$  : C = 46,92, H = 9,00, P = 17,29 trouvé : C = 46,27, H = 9,14, P = 16,66.

(B) Transformation en acide éthylidènediphosphonique

On a porté à reflux un échantillon de 3,73 g d'éthylidènediphosphonate de tétraisopropyle pur pendant 3 heures dans 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. On a réduit la solution acide à un volume constant dans un évaporateur et on a séché azéotropiquement le résidu visqueux par évaporation avec 3 portions d'alcool isopropylique. On a soumis le résidu à un vide de 0,07 mm de mercure jusqu'à ce que de petits cristaux apparaissent (3 heures après environ). Après avoir laissé reposer la nuit, on a filtré le produit cristallin en lavant à l'alcool isopropylique et à l'acétone. Le rendement en acide éthylidènediphosphonique sec était de 0,89 g soit 45,2 %. Point de fusion  $F = 179-81^{\circ}\text{C}$ . Analyse ; calculé pour  $\text{C}_2\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6$

$\text{C} = 12,64$ ,  $\text{H} = 4,24$ ,  $\text{P} = 32,60$ ; trouvé :  $\text{C} = 12,64$ ,  $\text{H} = 4,20$ ;  $\text{P} = 32,15$ .

Exemple IIEthylidène diphosphonate trisodique

On a réalisé une préparation pratique de ce sel en portant à reflux 154 g d'éthylidènediphosphonate de tétraisopropyle brut préparé selon l'exemple I (.) dans 500 ml d'acide chlorhydrique concentré pendant 5 heures. On a concentré le mélange réactionnel à un volume constant et on l'a onsemené avec quelques cristaux d'acide d'une préparation antérieure. On a alors entraîné le produit visqueux dans un évaporateur rotatif sous vide poussé jusqu'à que la masse entière soit



cristallisée. On a retiré le produit cristallin du ballon en lavant à l'acétone et on a obtenu un rendement presque théorique en acide éthylidène phosphonique brut ( $F = 159-63^{\circ}\text{C}$ ). L'addition de 3 équivalents de soude à une solution aqueuse de cet acide a donné naissance au sel trisodique qu'on a pu utiliser directement dans une composition de blanchissage.

### Exemple III

#### (A) Préparation d'isopropylidène diphosphonate de tétraisopropyle.

On a préparé une dispersion de sodium à partir de 22,99 g (1 mole) de sodium dans 200 ml de toluène bouillant contenu dans un tricol de 1 l muni d'un thermomètre, d'une ampoule de 50 ml du type entonnoir de décantation, d'un réfrigérant Allihn et d'un agitateur à grande vitesse. Après avoir refroidi la dispersion à  $20^{\circ}\text{C}$ , on lui a ajouté goutte à goutte l'éthylidène diphosphonate de tétraisopropyle

$$\text{CH}_3\text{CH} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2 \quad (358,36 \text{ g, 1 mole}).$$

On a contrôlé la réaction exothermique et maintenu une température de  $25-30^{\circ}\text{C}$  en refroidissant extérieurement avec un bain de carboglace. La réaction était complète en 30 minutes et on a introduit du bromure de méthyle sec dans le mélange réactionnel par un tube à diffusion en verre fritté.

On a de nouveau maintenu la température au-dessous de  $30^{\circ}\text{C}$  pendant le dégagement de chaleur qui a duré 30 minutes. On a ajouté un excès de bromure de

méthyle et on a chauffé le mélange à 60°C pendant 1 heure. On a éliminé le solvant et l'excès de bromure de méthyle par évaporation sous vide. On a dissous le mélange restant dans 700 ml d'hexane et on l'a extrait à l'eau jusqu'à ce que les extraits aqueux soient exempts d'halogénure. On a séché la solution hexanique sur  $Mg SO_4$  et on l'a concentrée sous vide pour obtenir 368 g d'isopropylidènediphosphonate de tétraisopropyle brut.  $(CH_3)_2 C [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$   $N_D^{25} = 1,4322$ .  
 Rendement 98,4 %. Analyse : calculé pour  $C_{14}H_{34}O_6P_2$ .  
 $C = 48,38, H = 9,20, P = 16,64$   
 Trouvé :  $C = 47,9, H = 9,40, P = 15,4$

On peut préparer ce même composé en partant de méthylène diphosphonate de tétraisopropyle  $CH_2 [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$ , en le faisant réagir avec une quantité molaire double de sodium puis avec 2 équivalents de bromure de méthyle. Cependant, dans les conditions utilisées pour la réaction précédente, on a obtenu un mélange de  $(CH_3)_2 C [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$ ;  $CH_3 CH [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$ ;  $CH_2 [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$ .  
 (B) Transformation en acide isopropylidènediphosphonique

On a dissous 18 g (0,48 mole) d'isopropylidènediphosphonate de tétraisopropyle  $(CH_3)_2 C [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$  analytiquement pur dans 150 ml d'acide chlorhydrique concentré et on a porté à reflux pendant 4 heures. On a concentré la solution à un volume constant avec un évaporateur et on a enlevé les traces d'eau en réalisant 2 fois un azéotrope avec le 2-propanol. On a filtré le produit cristallin restant et on l'a lavé avec

un mélange 1:1 d'acétone et d'éther, pour obtenir  
9,3 g d'acide isopropylidènediphosphonique  
 $(\text{CH}_3)_2 \text{C}[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ . Point de fusion  $F = 228,5 - 229,5^\circ\text{C}$ ;  
Rendement 95,5 %; Analyse : calculé pour  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2$

5  
C = 17,66, H = 4,94, P = 30,36  
trouvé : C = 17,7 , H = 5,0 , P = 28,9.

#### Exemple IV

##### (A) Préparation du benzyl-méthylènediphosphonate de tétraisopropyle

20 On a dispersé 16,09 g (0,7 mole) de sodium  
dans 150 ml de toluène bouillant contenu dans un tri-  
col d'un litre muni d'un thermomètre, d'une ampoule de  
50 ml du type entonnoir à décantation, d'un réfrigé-  
rant Allihn et d'un agitateur à grande vitesse. On a  
15 refroidi la dispersion à  $20^\circ\text{C}$  et on a ajouté 241,8 g  
(0,7 mole) de méthylènediphosphonate de tétraisopro-  
pyle  $\text{CH}_2[\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2]_2$  goutte à goutte, à une vi-  
tesse telle que la température de la réaction puisse  
être contrôlée et maintenue à  $25-30^\circ\text{C}$  en refroidissant  
20 extérieurement avec un bain de carboglace. Lorsque  
la réaction a été complète, on a chauffé le mélange  
réactionnel à  $100^\circ\text{C}$  et on a ajouté du bromure de ben-  
zyle (0,7 mole, 120 g) goutte à goutte dans la solu-  
tion agitée. La chaleur dégagée par la réaction était  
25 suffisante pour maintenir la température à  $100^\circ\text{C}$  pen-  
dant 20 minutes, après quoi la température a commencé  
à diminuer lentement. On a placé une jaquette chauffante  
sur le ballon réactionnel et on a maintenu la tempéra-

ture à 60°C pendant 1 heure. On a alors concentré le mélange réactionnel à un volume constant sous vide; on a dissous le produit restant dans 700 ml d'hexane et on l'a extrait à l'eau jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus d'halogénure. La réduction de la solution hexa-

5

nique à un volume constant sous vide a donné 260 g de benzyl-méthylènediphosphonate de tétraisopropyle brut.

$C_6H_5CH_2CH [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$  rendement 85,5 %  $N_D^{25} = 1,4742$

Analyse calculé pour  $C_{20}H_{36}O_6P_2$  : C = 55,29, H = 8,35,

10

P = 15,26, trouvé : C = 56,48, H = 8,34, P = 14,41.

(B) Transformation en acide benzyl-méthylènediphosphonique

On a dissous 72,6 g (0,167 mole) de benzyl-méthylènediphosphonate de tétraisopropyle pur

15

$C_6H_5CH_2CH [PO(OC_3H_7-1)_2]_2$  dans 500 ml d'acide chlorhydrique concentré et on a porté à reflux pendant

4 heures. On a réduit le mélange réactionnel à un

volume constant avec un évaporateur et on a éliminé

Les dernières traces d'eau et de HCl en ajoutant 3 por-

20

tions de 2-propanol et en réduisant le volume après

chaque addition. On a filtré la masse cristalline qui

restait dans l'évaporateur, on l'a lavée à l'acétone et

séchée dans un dessiccateur à vide sur un mélange de

silicagel et de potasse; on a obtenu 43,7 g d'acide

25

benzyl-méthylènediphosphonique.  $C_6H_5CH_2CH [PO(OH)_2]_2$

Point de fusion F : 210 - 212°C; rendement 98,2 %.

Analyse : calculé pour  $C_8H_{12}O_6P_2$

C = 36,11, H = 4,55, P = 23,28

trouvé : C = 36,20, H = 4,66, P = 23,5.

Exemple V(A) Préparation de bromométhylènediphosphonate de tétraisopropyle

On a préparé 0,5 mole de carbanion de méthylènediphosphonate de tétraisopropyle (sel de sodium) de la même manière et en utilisant des appareils semblables à ceux des exemples précédents. On a ajouté du brome (79,92 g, 0,5 mole) goutte à goutte dans le mélange réactionnel en utilisant un bain de carboglace comme auparavant pour maintenir une température inférieure à 30°C. Une fois que la réaction a été complète on a concentré le mélange à un volume constant, on l'a dissous dans 600 ml d'hexane et extrait à l'eau jusqu'à ce que les extraits soient exempts d'halogénure. La concentration de la solution hexanique a donné 200 g de produit qui était essentiellement du bromométhylènediphosphonate de tétraisopropyle,

$\text{Br CH} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$ . Rendement 95,4 %. Bien que la purification de ce produit par distillation soit quelque peu difficile, un fractionnement répété a permis de rectifier le mélange pour fournir un produit pur

$N_D^{25} = 1,4594$ . Analyse : calculé pour  $\text{Br C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{P}_2$

Br = 18,81, C = 36,89, H = 6,91, P = 14,64

trouvé : Br = 18,10, C = 37,18, H = 7,15, P = 15,00

(B) Transformation en acide bromométhylènediphosphonique

On a dissous 37,1 g (0,09 mole) de bromométhylènediphosphonate de tétraisopropyle

$\text{Br CH} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  contenant comme impureté un faible

pourcentage de dibromométhylènediphosphonate de tétra-  
 isopropyle  $\text{Br}_2 \text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  dans 250 ml d'acide  
 chlorhydrique concentré et on a porté à reflux pendant  
 5 heures. Après concentration de la solution acide et  
 distillation azéotropique avec du 2-propanol pour éli-  
 miner les traces d'eau, on a effectué différents essais  
 pour cristalliser le produit visqueux (22 g, 98,5 %  
 de rendement), qui ont été infructueux. Pour obtenir  
 un échantillon pour analyse, on a ajouté de l'aniline  
 en excès pour transformer l'acide en sel de dianili-  
 nium. On a purifié le sel par recristallisation d'un  
 mélange méthanol-eau. Le sel de dianilinium pur ainsi  
 obtenu fondait à 185-187°C. Analyse : calculé pour  
 $\text{Br C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6 \text{ P}_2\text{N}_2$  Br = 18,1, C = 35,39, H = 4,34,  
 P = 14,1, N = 6,35  
 trouvé : Br = 18,8 C = 35,0, H = 4,3,  
 P = 14,8, N = 5,25.

#### Exemple VI

##### (A) Préparation de dichlorométhylènediphosphonate de tétraisopropyle.

On a préparé le carbanion de une mole  
 (344,3 g) de méthylènediphosphonate de tétraisopropyle  
 $\text{CH}_2 \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  en faisant réagir des quantités  
 molaires égales de méthylènediphosphonate de tétraiso-  
 propyle et de sodium en utilisant le même procédé géné-  
 ral et le même appareil que dans les exemples précé-  
 dents. On a introduit du chlore sec dans le mélange  
 réactionnel, qui a été maintenu à 20-30°C pendant toute  
 la réaction exothermique on refroidissant extérieurement.

ment avec un bain de carboglace. Le dégagement de chaleur a cessé après 45 minutes de réaction, un excès de 100 % de chlore étant consommé pendant ce temps. On a chauffé le mélange réactionnel à 70°C pendant 5 1 heure puis on l'a agité pendant 2 jours à température ordinaire. On a concentré le mélange résultant à un volume constant, on l'a dissous dans 800 ml d'hexane et extrait à l'eau jusqu'à ce que les extraits soient exempts d'halogénure. On a séché la solution hexanique 10 sur  $\text{MgSO}_4$  et on l'a concentrée pour obtenir 399 g de dichlorométhylènediphosphonate de tétraisopropyle brut  $\text{Cl}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  avec un rendement de 94,5 %. Ce produit a cristallisé lentement en donnant un corps fondant à 49,8-51°C. On a obtenu une densité 15 de 1,543 à 25°C et un indice de réfraction de 1,4518 à 25°C avant que le produit devienne solide. Analyse : calculé pour  $\text{Cl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$  :

Cl = 17,16, C = 37,79, H = 6,83, P = 14,99  
trouvé: Cl = 17,42, C = 37,89, H = 6,71, P = 14,6.

20 (B) Transformation en acide dichlorométhylènediphosphonique

On a transformé 41,3 g (0,1 mole) de dichlorométhylènediphosphonate de tétraisopropyle pur  $\text{Cl}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  en acide dichlorométhylènediphosphonique  $\text{Cl}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OH})_2 \right]_2$  par reflux avec 250 ml d'acide 25 chlorhydrique concentré. On a concentré la solution acide à un volume constant et on a distillé 2 fois azéotropiquement avec le 2-propanol pour éliminer les dernières traces d'eau et de HCl. On a filtré la masse

cristalline résultante, lavé à l'acétone puis séché dans un dessiccateur à vide sur silicagel et potasse. Les 23,9 g (98 % de rendement) d'acide très hygroscopique ainsi obtenus fondaient à 249-251°C. Analyse : calculé pour  $\text{Cl}_2\text{CH}_4\text{O}_6\text{P}_2$  :

5

$\text{Cl} = 28,95$ ,  $\text{C} = 4,91$ ,  $\text{H} = 1,65$ ,  $\text{P} = 25,30$

trouvé :  $\text{Cl} = 28,63$ ,  $\text{C} = 4,85$ ,  $\text{H} = 1,80$ ,  $\text{P} = 25,0$ .

La neutralisation de l'acide ci-dessus par 4 équivalents de soude a donné le sel tétrasodique, isolé sous forme d'octahydrate. Analyse : calculé (produit sec) pour  $\text{Cl}_2\text{CO}_6\text{P}_2\text{Na}_2$

10

$\text{Cl} = 21,3$ ,  $\text{C} = 3,6$ ,  $\text{P} = 18,6$ ,  $\text{Na} = 27,6$

trouvé :  $\text{Cl} = 21,3$ ,  $\text{C} = 4,0$ ,  $\text{P} = 18,3$ ,  $\text{Na} = 27,8$ .

#### Exemple VII

#### (A) Préparation de dibromométhylènediphosphonate de tétraisopropyle.

15

On a obtenu le méthylènediphosphonate dibromé par fractionnements répétés du mélange de produits monobromé  $\text{BrCH} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  et dibromé  $\text{Br}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  mentionnés dans l'exemple V. Le dibromométhylènediphosphonate de tétraisopropyle  $\text{Br}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  avait un indice  $\text{N}_D^{25}$  de 1,4710.

20

Analyse : calculé pour  $\text{Br}_2\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$

$\text{Br} = 31,89$ ,  $\text{C} = 31,16$ ,  $\text{H} = 5,63$ ,  $\text{P} = 12,36$

trouvé :  $\text{Br} = 31,2$ ,  $\text{C} = 31,5$ ,  $\text{H} = 5,72$ ,  $\text{P} = 12,0$ .

25

#### (B) Transformation en acide dibromométhylènediphosphonique

On a récupéré l'acide dibromométhylènediphosphonique par recristallisation répétée d'un mélange de sels d'aniline des produits monobromé et dibromé à partir du mélange méthanol-eau, comme dans l'exemple V (B). Le sel ob-



tenu fondu à 270-271°C. Analyse : calculé pour  $\text{Br}_2\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}_2$

Br = 30,74, C = 30,0, H = 3,48, P = 11,9, N = 5,39  
trouvé : Br = 29,5, C = 31,0, H = 3,8, P = 12,2, N = 5,4.

5 L'addition de deux équivalents de soude à une solution aqueuse de ce sel a conduit au sel disodique.

#### EXEMPLE VIII

##### (A) Préparation de 2-carbóthoxy-éthylidènediphosphonate de tétraisopropyle

10 On a préparé une dispersion de sodium de 22,99 g (1 mole) dans le toluène bouillant contenu dans un tricol d'un litre muni d'un thermomètre, d'un agitateur à grande vitesse, d'une ampoule de 50 ml du type entonnoir à décantation et d'un réfrigérant Allihn. On a utilisé un

15 bain de carboglace pour maintenir la température dans l'intervalle désiré pendant la réaction. Après avoir refroidi la dispersion à 25°C, on a ajouté 344,35 g (1 mole) de méthylène-diphosphonate de tétraisopropyle  $\text{CH}_2 \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  goutte à

20 goutte dans le ballon réactionnel en 45 minutes, tout en maintenant la température de la réaction à 20-30°C en immergeant partiellement le ballon dans le bain de carboglace. La réaction était complète 10 minutes après la fin de l'addition de l'ester de départ. On a alors ajouté dans la solution 1 mole (122,55 g) de chloracétate d'éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5 \text{OCOCH}_2$

25 Cl) goutte à goutte en 30 minutes en contrôlant de nouveau la réaction exothermique avec le bain de carboglace. Après addition du chloracétate d'éthyle, on a chauffé le mélange à 60°C pendant 1 heure. On a alors éliminé le solvant sous

vide et on a dissous le résidu dans 600 ml d'hexane et on a extrait à l'eau jusqu'à ce que les extraits soient exempts d'halogénure. On a séché la solution hexanique sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre, on l'a concentrée et distillée pour obtenir 86 g de 2-carbéthoxy-éthylidènediphosphonate de tétraisopropyle

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{C} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2 \text{N}_D^{25} = 1,4388$  rendement 20 %. Analyse calculé pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{P}_2$

C = 47,4, H = 8,4, P = 14,4

trouvé : C = 47,2, H = 8,7, P = 14,0.

(B) Transformation en acide 2-carboxy-éthylidènediphosphonique

On a dissous 43 g (0,1 mole) d'un échantillon de 2-carbéthoxy-éthylidènediphosphonate de tétraisopropyle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH} \left[ \text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_2 \right]_2$  dans 250 ml d'acide chlorhydrique concentré et on a porté à reflux pendant 4 heures. On a alors concentré la solution résultante à un volume constant dans un évaporateur. On a éliminé les traces d'eau et de HCl en ajoutant 2 portions de 100 ml de 2-propanol et en concentrant après chaque addition. On a obtenu un total de 23,1 g (rendement de 98,4 %) d'un produit vitreux incolore qui avait des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du  $\text{p}^{31}$  théoriquement corrects pour l'acide 2-carboxy-éthylidènediphosphonique; le produit laissé au repos dans un dessiccateur sous vide ne cristallisait pas. Analyse : calculé pour  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_8\text{P}_2$

C = 15,4, H = 3,5, P = 26,5

trouvé : C = 15,8, H = 3,8, P = 26,3

On transforme très facilement chacun des acides préparés ci-dessus en sel par réaction avec une base comme la soude, ainsi qu'on l'a illustré par exemple dans l'exemple VI. Les composés résultants sont d'excellents adjuvants de détergence ainsi qu'on l'a déjà mentionné et comme on le verra dans les exemples ci-après.

On a déjà signalé certaines propositions antérieures de combiner des détergents synthétiques avec différents sels adjuvants actifs pour préparer des compositions détergentes améliorées. Cependant personne avant la présente invention n'a utilisé la combinaison particulière de composés ni les proportions décrites qui présentent les avantages suivants : stabilité contre la détérioration pendant la conservation et l'utilisation, un pouvoir détergent élevé, des performances remarquables dans l'eau dure et d'excellents résultats en ce qui concerne la blancheur et l'entretien de la blancheur.

Ces avantages, entres autres, sont obtenus conformément à cette invention avec des compositions détergentes essentiellement constituées d'un agent tensio-actif détergent organique et, comme adjuvant, d'un sel organique soluble dans l'eau d'un des nouveaux composés sus-mentionnés, le rapport en poids de l'adjuvant à l'agent tensio-actif détergent étant compris environ entre 1:3 et 10:1, ladite composition donnant en solution un pH compris entre 8 et 12 environ. Le rapport

préféré de l'adjuvant à l'agent tensio-actif détergent se situe dans la gamme 1:2 à 5:1 environ et le domaine de pH optimal est compris entre 9,5 et 11,5.

5 Parmi les agents tensio-actifs détergents organiques avec lesquels on peut utiliser avec succès les adjuvants préparés selon l'invention, on peut citer les agents tensio-actifs détergents anioniques, non-inoniques, ampholytes et zwitterioniques et leurs mélanges.

10 a) Les détergents organiques anioniques comprennent les détergents du type savon et non-savon.

Des exemples de savons convenables sont les sels de sodium, potassium, ammonium et alcoylolammonium des acides gras supérieurs en  $C_{10} - C_{20}$ . Des composés particulièrement utiles sont les sels de sodium et de potassium des mélanges d'acides gras dérivant de l'huile de noix de coco et du suif c'est-à-dire le savon de suif et d'huile de noix de coco sodique et potassique.

20 Les détergents synthétiques anioniques non-savons peuvent être en général décrits comme les sels solubles dans l'eau, en particulier les sels alcalins des produits de réaction sulfuriques organiques ayant dans leur molécule un radical alcoyle contenant de 8 à 22 atomes de carbone environ et un radical d'ester sulfonique ou sulfurique (les radicaux acyles supérieurs sont compris dans le terme alcoyle). Des exemples importants de détergents synthétiques qui font partie des compositions préférées de la présente invention sont les alcoyl sulfates de sodium, spécialement ceux obtenus en

2203

sulfatant les alcools supérieurs (8 à 18 atomes de carbone) préparés par réduction des glycérides du suif ou de l'huile de noix de coco; les alcoylbenzènesulfonates de sodium ou de potassium dans lesquels le groupe alcoyle contient de 9 à 15 atomes de carbone environ, spécialement ceux du type décrit dans les brevets des U.S.A. N° 2.220.099 et N° 2.477.383; les alcoylglycéryl'éthersulfonates de sodium, en particulier les éthers des alcools supérieurs dérivés du suif et de l'huile de noix de coco; les sulfates et sulfonates de sodium des monoglycérides d'acides gras d'huile de noix de coco; les sels de sodium ou de potassium des esters sulfuriques du produit de la réaction d'une mole d'alcool gras supérieur, tel que l'alcool du suif ou de noix de coco, et de 1 à 6 moles environ d'oxyde d'éthylène; les sels de sodium ou de potassium des sulfates d'éther d'alcoyl-phénol et d'oxyde d'éthylène contenant approximativement de 1 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène par molécule et dans lesquels les radicaux alcoyles contiennent environ de 9 à 12 atomes de carbone; le produit de réaction des acides gras estérifiés par l'acide isothionique et neutralisés par la soude dans lesquels par exemple les acides gras dérivent de l'huile de noix de coco; les sels de sodium ou de potassium d'anides d'acide gras d'un méthyltauride dans lesquels les acides gras dérivent par exemple de l'huile de noix de coco, et d'autres déjà connus dont un certain nombre sont décrits dans les brevets des U.S.A. N° 2.486.921, N° 2.486.922 et N° 2.396.278

b) Détergents synthétiques non-ioniques : cette classe de détergents synthétiques peut être en général définie

comme comprenant les composés aliphatiques ou alcoylaromatiques qui ne s'ionisent pas en solution dans l'eau. Par exemple, une classe bien connue de détergents synthétiques non-ioniques est disponible sur le marché sous le nom commercial de "Pluronic".

- 5 Ces composés sont préparés en condensant l'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe formée par condensation d'oxyde de propylène avec le propylène glycol. La partie hydrophobe de la molécule qui, naturellement, est insoluble dans l'eau possède un poids moléculaire de 1200 à 2500 environ. L'addition de
- 10 radicaux polyoxyéthylènes à cette partie hydrophobe a tendance à augmenter la solubilité dans l'eau de la molécule entière et le caractère liquide du produit est conservé jusqu'à ce que la teneur en polyoxyéthylène représente 50 % environ du poids total du produit de condensation.

- 15 S'autres détergents synthétiques non-ioniques convenables comprennent :

- 1°) Les condensats d'oxyde de polyéthylène et d'alcoylphénols, par exemple les produits de condensation d'alcoylphénols ou de dialcoylphénols dans lesquels le groupe alcoyle
- 20 contient de 6 à 12 atomes de carbone environ en chaîne droite ou ramifiée avec l'oxyde d'éthylène, ce dernier étant utilisé en quantités allant de 8 à 25 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcoylphénol. Le substituant alcoyle dans ces composés peut être dérivé du propylène, du diisobutylène, du n-octène ou du
- 25 n-nonène polynérisés, par exemple.

2°) Les produits non-ioniques dérivant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec le produit résultant de la réaction de l'oxyde de propylène et de l'éthylènediamine. Par

exemple, les composés contenant de 40 à 80 % environ en poids de polyoxyéthylène et ayant un poids moléculaire compris entre 5000 et 11000 environ, résultant de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe constituée du produit de la réaction entre l'éthylènediamine et l'oxyde de propylène en excès, la base hydrophobe en question ayant un poids moléculaire de l'ordre de 2500 à 3000, donnent satisfaction.

3°) Le produit de condensation d'alcools aliphatiques ayant de 8 à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée, avec l'oxyde d'éthylène, par exemple un condensat alcool de noix de coco-oxyde d'éthylène ayant de 10 à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool de noix de coco, la fraction alcool de noix de coco ayant de 10 à 14 atomes de carbone.

4°) Les oxydes d'amine tertiaire à longue chaîne correspondant à la formule générale suivante :  $R_1R_2R_3N \rightarrow O$  dans laquelle  $R_1$  est un radical alcoyle ayant de 8 à 18 atomes de carbone environ et  $R_2$  et  $R_3$  sont des radicaux méthyles ou éthyles. La flèche dans la formule est une représentation conventionnel d'une liaison semi-polaire. Des exemples d'oxydes d'amine utilisables pour l'invention comprennent les oxydes de diméthylododécylamine, diméthyl-octylamine, diméthyl-décylamine, diméthyl-tétradécylamine, diméthyl-hexadécylamine.

5°) Les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne correspondant à la formule suivante  $RR'R''P \rightarrow O$  dans laquelle R est un radical alcoyle, alcényle ou monohydroxylalcoyle ayant de 10 à 18 atomes de carbone en chaîne droite et  $R'$  et  $R''$  sont des groupes alcoyles ou monohydroxylalcoyles contenant de 1 à 3 atomes de carbone. La flèche dans la formule est une

représentation conventionnelle d'une liaison semipolaire.

Des exemples d'oxydes de phosphine convenables sont :

- oxyde de diméthylododécylphosphine
- oxyde de diméthyltétradécylphosphine
- 5 oxyde d'éthylméthyltétradécylphosphine
- oxyde de cétyldiméthylphosphine
- oxyde de diméthylstéarylphosphine
- oxyde de cétyléthylpropylphosphine
- oxyde de diéthylododécylphosphine
- 10 oxyde de diéthyltétradécylphosphine
- oxyde de dipropyldodécylphosphine
- oxyde de bis (hydroxyméthyl) dodécylphosphine
- oxyde de bis (2-hydroxyéthyl) dodécylphosphine
- oxyde de (2-hydroxypropyl) méthyltétradécylphosphine
- 15 oxyde de diméthylolcylphosphine
- et oxyde de diméthyl-(2-hydroxydodécyl)phosphine

- c) On peut décrire de façon générale les détergents synthétiques ampholytes comme des dérivés d'amines aliphatiques qui contiennent une chaîne de 8 à 18 atomes de carbone et un groupe anionique solubilisant dans l'eau tel qu'un
- 20 groupe carboxyle, sulfo ou sulfato. Des exemples de composés répondant à cette définition sont le 3-dodécylaminopropionate de sodium et le 3-dodécylaminopropanesulfonate de sodium.

- d) on peut décrire les détergents synthétiques
- 25 zwitterioniques ou constituant un ion hermaphrodite comme des dérivés de composés d'ammonium quaternaire aliphatiques dans lesquels le radical aliphatique peut être en chaîne droite ou ramifiée et dans lesquels l'un des substituants aliphatiques



contient de 8 à 18 atomes de carbone et un autre contient un groupe anionique solubilisant dans l'eau tel qu'un groupe carboxyle, sulfo ou sulfato. Des exemples de composés répondant à cette définition sont le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio) propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)-2-hydroxypropane-1-sulfonate.

On peut utiliser les agents tensio-actifs détergents anioniques, non-ioniques, ampholytes et zwitterioniques mentionnés ci-dessus, seuls ou en combinaison pour la mise en oeuvre de la présente invention.

La liste des exemples ci-dessus ne prétend pas être complète mais fournit simplement des illustrations précises des nombreux détergents qui peuvent trouver une application dans le cadre de l'invention.

Les composés détergents organiques synthétiques précédents et les nouveaux adjuvants selon l'invention peuvent être formulés sous l'une des nombreuses formes commercialement avantageuses par exemple sous forme granulaire, en pillettes, sous forme liquide et en tablettes.

Les compositions détergentes granulaires correspondant à une forme de réalisation de l'invention peuvent contenir un adjuvant représentatif et le détergent actif dans un rapport en poids allant de 1:3 à 10:1 environ. Le rapport préféré de l'adjuvant au détergent actif dans le produit granulaire varie de 1:2 à 5:1 environ.

Une autre forme de réalisation de l'invention est constituée par une composition détergente liquide contenant aussi un adjuvant et un détergent actif dans le rapport de 1:3

à 10:1 environ. Par ailleurs, on obtient les résultats optimaux de détergence avec les compositions liquides lorsque l'adjuvant et le détergent actif sont mélangés dans des rapports en poids de 1:2 à 3:1 environ. On préfère utiliser le sel de potassium des adjuvants de détergence dans les compositions liquides.

Les compositions détergentes utilisant les adjuvants selon l'invention trouvent une application particulière et intéressante dans le domaine des détergents améliorés liquides. Ce domaine présente des difficultés spéciales au fabricant à cause des particularités inhérentes aux systèmes aqueux et des exigences spéciales de solubilité des constituants et plus particulièrement à cause de leur stabilité dans ces milieux. Il est bien connu par exemple, que le tripolyphosphate de sodium, qui a un comportement remarquable dans les compositions granulaires, est généralement considéré comme ne convenant pas dans les détergents liquides. Il a une assez forte tendance à s'hydrolyser en donnant les formes inférieures des phosphates. Ainsi en pratique, il a fallu avoir recours à une forme plus stable de phosphates comme les pyrophosphates alcalins par exemple  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ou  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Il a été ainsi nécessaire parfois de sacrifier les excellentes propriétés d'adjuvant de détergence du tripolyphosphate de sodium pour préparer un produit détergent liquide plus stable.

A cause de l'utilisation croissante par le public des détergents liquides pour pratiquement tous les lavages et nettoyages, y compris le blanchissage et le lavage de la vaisselle, la présente invention apporte une contribution impor-

tante en rendant possible la préparation d'un meilleur déter-  
donne des résultats de  
gent liquide qui/détergence comparables et par certains aspects  
supérieurs à ceux des produits liquides dont l'adjuvant est le  
tripolyphosphate de sodium ou le pyrophosphate de potassium, sans  
5 poser l'ennuyeux problème de la stabilité.

La plupart des détergents liquides actuellement  
disponibles dans le commerce sont à base d'eau ou comportent  
un mélange d'eau et d'alcool comme support ou véhiculeur li-  
quide. On peut utiliser ces supports pour formuler les pro-  
10 duits détergents liquides conformes à l'invention sans crainte  
de rencontrer des problèmes de stabilité. Une composition dé-  
tergente liquide selon l'invention comprend donc essentielle-  
ment un adjuvant acide méthylènediphosphonique substitué prévu  
par l'invention et un agent tensio-actif détergent dans les  
15 <sup>ci-dessus</sup> rapports écrits, le complément étant constitué par un support  
liquide par exemple l'eau, un mélange eau-alcool etc.

On peut ajouter au détergent fini selon l'inven-  
tion de faibles quantités de produits qui rendent le détergent  
plus efficace ou plus attrayant. On peut citer les produits  
20 suivants seulement comme exemples. On peut ajouter une car-  
boxyméthylcellulose sodique soluble en faibles quantités pour  
empêcher la redéposition de la saleté. On peut aussi ajouter  
un agent anti-ternissant comme le benzotriazol ou l'éthylène-  
thiourée en quantités s'élevant jusqu'à 2 % environ. Des a-  
25 gents fluorescents, des parfums et des colorants bien que non  
essentiels dans les compositions de l'invention, peuvent être  
ajoutés en quantités allant jusqu'à 1 % environ. On peut ajou-  
ter en faibles quantités, pour ajuster complémentirement le pH,

un produit alcalin ou une base comme la soude ou la potasse. On doit aussi mentionner comme additifs convenables l'eau, les azurants optiques, le sulfate de sodium et le carbonate de sodium.

5 On ajoute aussi généralement des inhibiteurs de corrosion. Les silicates solubles sont des inhibiteurs extrêmement efficaces et peuvent être ajoutés à certaines formules selon l'invention jusqu'à représenter 3 à 8 % environ de la composition. On peut utiliser des silicates alcalins, de préférence de potassium ou de sodium, ayant un rapport en poids  $\text{SiO}_2$  :  $\text{M}_2\text{O}$  compris entre 1,0:1 et 2,8:1. M dans ce rapport représente le sodium et le potassium. On préfère spécialement utiliser à cause de son efficacité et par économie, un silicate alcalin ayant un rapport  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  allant de 1,6:1 à 2,45:1.

15 Selon la forme de réalisation de l'invention qui donne un détergent liquide, un agent hydrotrope peut parfois être avantageux. Les agents hydrotropes convenables sont les sels alcalins solubles dans l'eau des toluènesulfonates, benzènesulfonates et xylènesulfonates. Les hydrotropes préférés  
20 sont les toluènesulfonates de potassium et de sodium. On peut ajouter le sel hydrotrope, si on le désire, en quantité allant de 0 à 12 % environ. Bien qu'un agent hydrotrope ne soit pas ordinairement nécessaire, on peut l'ajouter, si on le désire de façon à obtenir un produit qui garde son homogénéité à basse  
25 température.

Les compositions suivantes dans lesquelles les pourcentages sont en poids servent à illustrer mais non à limiter cette invention. Chacune des compositions dans les exempl-

d

672. W 1

donne en solution un pH compris dans l'intervalle désiré de 8 à 12 environ.

#### EXEMPLE IX

5 Une excellente formule détergente liquide conforme à l'invention a la composition suivante:

6,0% dodécylbenzènesulfonate de sodium (le radical dodécyle étant du polypropylène, en majeure partie tétrapropylène, ayant en moyenne 12 atomes de carbone)

6,0% d'oxyde de diméthyl dodécylamine

10 20,0% éthylidènediphosphonate trisodique

8,0% toluènesulfonate de potassium

3,8% silicate de sodium (rapport  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 2,45:1)

0,3% carboxyméthyl hydroxyéthyl cellulose

Excipient : eau

15 Les performances de cette composition détergente sont excellentes en blanchissage aussi bien que pour le lavage de la vaisselle. Sa résistance à l'hydrolyse rend possibles des lavages plus propres et une conservation plus importante car le nouvel adjuvant de détergence reste sous forme

20 active pendant le cycle complet du lavage quelle que soit la quantité d'eau présente.

#### EXEMPLE X

25 Une excellente composition détergente granulaire donnant de très bons résultats de nettoyage et de conservation de la blancheur contient les constituants suivants avec les pourcentages en poids indiqués

12,5% dodécylbenzènesulfonate de sodium (le groupe dodécyle dérivant du tétrapropylène)

- 5,0 % Tergital 12-P-12 (produit de condensation de 12 moles  
d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de dodécyl phénol)
- 49,0 % isopropylidènediphosphonate trisodique
- 6,0 % silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$ )
- 5 13,0 % sulfate de sodium
- Excipient : eau

EXEMPLE XI

- Une composition détergente granulaire conforme  
à l'invention a la constitution suivante :
- 10 7,5 % dodécylbenzènesulfonate de sodium (le groupe dodécyle  
dérivant du tétrapropylène)
- 2,0 % mélange Pluronic L - 6, - F - 68 \*
- 2,2 % acide gras d'huile marine hydrogéné
- 59,6 % monochlorométhylènediphosphonate tétrasodique
- 15 9,7 % silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$ )
- 13,5 % sulfate de sodium
- Excipient: eau.

- \* produits de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base  
hydrophobe formée par condensation d'oxyde de propylène  
20 avec du propylène glycol et ayant des poids moléculaires de  
3000 et 8000 environ.

Les caractéristiques de lavage de cette composition sont exceptionnellement bonnes du point de vue du lavage en général et de la conservation de la blancheur.

25

EXEMPLE XII

Une autre composition détergente granulaire extrêmement efficace offrant également de bonnes performances dans le domaine de la blancheur, du nettoyage et de la conservation

de la blancheur a la formule suivante :

- 20,0 % dodécylbenzènesulfonate de sodium (le groupe dodécyle dérivant du tétrapropylène)
- 20,0 % D'un mélange 1 : 1 d'hexadécyl-2-hydroxythiosulfate et d'octadécyl-2-hydroxythiosulfate
- 20,0 % dichlorométhylènediphosphonate trisodique
- 5,0 % silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$ )
- 30,0 % sulfate de sodium
- 5,0 % eau

10

#### EXEMPLE XIII

Une composition détergente liquide efficace dans l'eau froide, qui se comporte exceptionnellement bien comme détergent pour gros travaux en ce qui concerne le nettoyage et la conservation de la blancheur a la composition suivante :

- 12,0 % 3(N,N-diméthyl-N-noix de coco ammonio)-2-hydroxypropane-1-sulfonate.
- 20,0 % éthylidènediphosphonate tripotassique
- 3,8 % silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1,6:1$ )
- 8,5 % toluènesulfonate de potassium
- 0,3 % carboxyméthyl hydroxyéthylcellulose sodique
- 0,12 % colorant fluorescent
- 0,15 % parfum
- 0,02 % benzotriazole
- 55,11 % eau

25

#### EXEMPLE XIV

Une composition détergente granulaire selon l'invention, efficace dans l'eau froide possède la composition suivante

- 17,0 % 3(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)-propane-1-sulfonate

- 45,0 % isopropylidènediphosphonate tripotassique,
- 6,0 % silicate de sodium ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,5 : 1$ )
- 0,3 % carboxyméthyl cellulose sodique
- 28,0 % sulfate de sodium
- 3,5 % eau
- le reste divers

On obtient d'excellentes performances de nettoyage et de conservation de la blancheur lors du blanchissage avec cette composition.

- 10 On a évalué trois performances caractéristiques différentes des nouveaux adjuvants de détergence de l'invention. Ces caractéristiques sont le nettoyage, la blancheur et le maintien de la blancheur. Dans le cadre de l'invention ces termes ont les significations suivantes : le terme
- 15 "nettoyage" représente la capacité d'une composition de blanchissage améliorée d'éliminer les lignes ou les dépôts de souillure ou saleté profondément incrustés comme ceux qui se produisent sur les cols et les poignets. Le terme "blancheur" est un terme plus général qui mesure la capacité d'une composition de blanchissage de blanchir les surfaces qui ne sont
- 20 que légèrement salies. Le terme "maintien de la blancheur" est utilisé pour décrire la capacité d'une composition de blanchissage d'empêcher la saleté qui a été éliminée du tissu pendant le lavage de se redéposer à nouveau sur le tissu. Des
- 25 méthodes de tests particulières sont décrites ci-dessous.

On a mis en évidence les propriétés de nettoyage des nouveaux adjuvants méthylènediphosphoniques substitués en lavant des chemises blanches naturellement salies



avec des compositions détergentes normalisées contenant comme adjuvants différents produit y compris ceux de l'invention. Les chemises avec des cols et des poignets détachables étaient portées par des hommes dans des conditions ordinaires pendant  
5 deux journées de travail normales. Les cols et les poignets étaient alors détachés et lavés dans une petite machine à agitation en utilisant des solutions aqueuses des compositions détergentes à évaluer. Les conditions de lavage particulières sont décrites ci-dessous.

10 Après avoir été lavés et séchés, les cols et les poignets étaient visuellement comparés avec d'autres cols et poignets, qui avaient été portés et salis de la même façon, mais qui avaient été lavés avec une composition détergente normalisée. Cette comparaison visuelle a été faite par  
15 un groupe de 5 personnes qui n'étaient pas au courant de la nature et du but du test et qui ont formé leur jugement de façon indépendante. Leurs jugements visuels ont été exprimés avec une échelle variant de 0 à 10 et on a ainsi noté les performances relatives de nettoyage.

20 On a utilisé dans les tests le tripolyphosphate de sodium et le pyrophosphate tétrapotassique à cause de leur large utilisation dans l'industrie. Ces deux composés sont parvenus à être reconnus comme des normes pour les adjuvants de détergence. Les composés qui égalent ou qui surpassent ces deux composés dans les performances adjuvantes sont  
25 considérés comme des supports valables.

Comme représentants de la nouvelle classe d'adjuvants selon l'invention, on a choisi et testé les composés

5 suivante dans cette série de comparaisons: éthylidènediphos-  
phonate trisodique, isopropylidènediphosphonate trisodique  
et dichlorométhylènediphosphonate trisodique. On a ainsi  
déterminé les performances relatives des nouveaux adjuvants  
de détergence selon l'invention.

10 Dans cette série de tests de lavage les com-  
positions détergentes étaient constituées d'un agent tensio-  
actif et d'un adjuvant. La concentration de l'agent tensio-  
actif dans la solution de lavage était constante à 0,03 % en  
poids. On a aussi utilisé les adjuvants dans la solution de  
lavage à la concentration de 0,03 % en poids.

15 Les solutions de lavage avaient un pH de 10.  
L'eau avait une dureté sensiblement égale à 0,12 g (équiva-  
lent  $\text{CaCO}_3$ ) par litre à la température de 60°C et le cycle  
de lavage durait 10 minutes.

Les résultats de ces tests sont indiqués  
dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

20 Evaluation du nettoyage en utilisant le composé ABS\* comme  
agent tensio-actif détergent à la concentration de 0,03 %,   
température 60°C.

Adjuvant de détergence (concentration de 0,03 %)	Degré de nettoyage
1. éthylidènediphosphonate trisodique	2,9
2. isopropylidènediphosphonate trisodique	1,8
25 3. pyrophosphate tétrapotassique	1,4
4. dichlorométhylènediphosphonate trisodique	0,8
5. tripolyphosphate de sodium	0,7
* tétrapropylènebenzènesulfonate de sodium	

L'examen des valeurs du tableau I montre que chacun des composés de l'invention testé comme adjuvant avec le composé ABS comme agent tensio-actif détergent se comportait aussi bien que le tripolyphosphate de sodium ou lui était supérieur. L'éthylidènediphosphonate et l'isopropylidènediphosphonate trisodiques étaient supérieurs au pyrophosphate tétrapotassique dans les conditions de tests particulières.

Les valeurs absolues présentées dans le tableau I n'ont pas de signification en elles-mêmes. L'intérêt principal de ces valeurs est d'établir les performances relatives de chacun de ces composés les uns par rapport aux autres. Ainsi qu'on l'a déjà noté, on a utilisé seulement les constituants essentiels d'une composition détergente, savoir un agent tensio-actif détergent et un adjuvant. D'autres additifs de détergence bien connus comme les agents fluorescents et les agents de blanchiment etc. n'étaient pas présents dans ces tests de façon à ne pas masquer les performances de l'adjuvant.

On a fait d'autres évaluations sur les cols et les poignets comme décrit ci-dessus avec des agents tensio-actifs détergents autres que le ABS. Les agents tensio-actifs détergents utilisés dans la solution de lavage à une concentration de 0,03 % en poids étaient le 3-(N,N-diméthyl-n-hexadécyl ammonio) propane-1-sulfonate, un mélange 1 : 1 d'hexadécyl-2-hydroxythiosulfate et d'octadécyl-2-hydroxythiosulfate et le Tergito 12-P-12 qui est un éther de dodécylphénylpolyéthylèneglycol commercial préparé par condensation de 12 moles d'oxyde d'éthylène avec un mols de dodécyl-

phénol. On a utilisé l'éthylidènediphosphonate trisodique (EDP) et le tripolyphosphate de sodium (STP) comme adjuvants de détergence. Le EDP a été utilisé à une concentration de 0,03 % dans l'eau de lavage et le STP a été utilisé à la concentration de 0,03 % et 0,06 %. La température de la solution de lavage était de 27°C environ et le pH était ajusté à 11 avec la soude. La dureté de l'eau était de 0,12 g par litre et le cycle de lavage durait 10 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Evaluation du nettoyage

<u>Agents tensio-actifs</u>	col A	col B	col C
	STP 0,03%	EDP 0,03%	STP 0,06%
1. Tergitol 12-P-12	3,9	6,4	6,1
2. mélange 1:1 d'hexadécyl-2-hydroxythiosulfate et d'octadécyl-2-hydroxythiosulfate	4,1	5,8	6,8
3. 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio) propane-1-sulfonate	7,5	8,4	7,4

Il apparaît dans le tableau II en comparant les colonnes A et B qu'à concentrations égales en adjuvant de 0,03 % le EDP était sensiblement meilleur que le STP avec chacun des agents tensio-actifs détergents testés. De plus, les performances du EDP à 0,03 % se comparent favorablement avec celles du STP à la concentration de 0,06 %. L'efficacité accrue du EDP est ainsi mise en évidence dans les conditions du test utilisé.

On a aussi évalué la blancheur des cols et des poignets lavés avec les compositions du tableau II de la manière suivante. Le terme de "blancheur" a été précédemment défini.

On a fait des mesures de blancheur sur des  
coils naturellement salis avec un réflexionmètre photoélectri-  
que commercial c'est-à-dire l'appareil Hunter Color and co-  
lor Difference Meter, fabriqué par la Société Gardner La-  
5 boratory Inc. Bethesda Maryland. Cet instrument est desti-  
né à distinguer les différences de coloration et il fonction-  
ne sur le principe d'un colorimètre à trois excitations, dans  
lequel on mesure à travers une combinaison de filtres de couleur  
verte, bleue et ambre les rayons diffusés sous un angle de  
10 réflexion de 45° d'un faisceau lumineux incident sur un échan-  
tillon. Le circuit électrique de l'instrument est étudié de  
façon à ce qu'on lise directement les valeurs de la blancheur  
et de la chromaticité pour le spécimen testé. L'écart avec  
le blanc, MgO étant pris comme blanc de référence, du spécimen  
15 testé est calculé en introduisant les valeurs de blancheur et  
de chromaticité ainsi obtenues dans une formule mathématique  
complexe donnée par le fabricant. On obtient ainsi une é-  
valuation des performances relatives comparées à une com-  
position détergente de référence. Ces valeurs sont ensuite  
20 comparées avec d'autres valeurs obtenues à partir d'autres  
échantillons.

Une description plus complète de cet instru-  
ment et de son mode de fonctionnement se trouve dans un ma-  
nuel intitulé "Color in Business, Science and Industry, par  
25 Deane B. Judd pages 260-262 publié par John Wiley and Sons  
N.Y. (1952).

Les valeurs ainsi obtenues sont présentées  
dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

Evaluation de la blancheur par rapport à une composition  
détergente de référence (unités NBS) \*

	col A STP à 0,03%	col B EDP à 0,03%	col C STP à 0,06%
5 <u>Agent tensio-actif détergent</u>			
1. Tergitol 12-P-12	+0,45	+0,44	+0,42
2. mélange 1:1 d'hexadécyl-2- hydroxythiosulfate et d'oc- tadécyl-2-hydroxythiosulfate	+0,28	+0,55	+0,55
3. 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécyl- ammonio)propane-1-sulfonate	+0,37	+0,96	+0,57
10    4. Composition de référence té- trapropylènebenzènesulfonate (60°C)	-	-	0

\* unités     National Bureau of Standards.

15     Les valeurs de blancheur présentées dans le  
tableau III ci-dessus mettent en valeur les excellents résul-  
tats obtenus avec les compositions de blanchissage contenant  
le EDP comme adjuvant avec différents agents tensio-actifs.  
Les valeurs supérieures indiquent une meilleure blancheur. On  
doit noter que pour des concentrations en poids égales des  
différents adjuvants, c'est-à-dire 0,03 % de STP et de EDP, les  
20    valeurs de blancheur EDP sont comparables au Tergitol 1 comme  
agent tensio-actif détergent ou sont très sensiblement supé-  
rieures, comme avec le 2ème et le 3ème agent tensio-actif  
dans le tableau III (comparer la colonne A et la colonne B).  
De plus une comparaison entre les colonnes B et C montre que  
25    les résultats de blancheur obtenus avec le EDP à une concen-  
tration de 0,03% se comparent très favorablement avec les ré-  
sultats de blancheur obtenus avec le STP à la concentration 1-

0,06 %. Le EDP est donc un adjuvant beaucoup plus efficace que le STP avec différents agents tensio-actifs détergents dans les conditions du test particulières.

5. On a lavé des échantillons propres de velours de coton avec les cols et les poignets salis dans les exemples VI et VII pour évaluer de façon indépendante les propriétés de conservation de la blancheur des compositions de blanchissage à tester. La saleté apparaissant sur les échantillons de velours de coton lavés avec les tissus salis, représente la saleté qui a été éliminée des tissus salis, mise en suspension dans la solution de lavage et redéposée sur les échantillons de velours. Ce type de saleté redéposée sur le tissu est un problème sérieux et on cherche constamment à y apporter de améliorations.

15 On a suivi le même mode de mesure dans cette évaluation que dans les mesures de blancheur du tableau III. On a de nouveau utilisé l'appareil "Hunter Color and Color Difference Meter". Les valeurs citées dans le tableau IV ci-dessous sont des unités de blancheur calculées à partir des valeurs obtenues en opérant le classement des tissus de velours lavés et séchés. Les valeurs croissantes fournissent de nouveau les meilleurs résultats.

#### TABEAU IV

25 Evaluation de la conservation de la blancheur par rapport à une composition détergente de référence. Température 27°C (unités NBS) \*

	col A STP 0,03%	col B EDP 0,03%	col C STP 0,06%
<u>Agent tensio-actif détergent</u>			
1. Tergital 12-P-12	+0,79	+0,88	+0,54
2. Mélange 1:1 d'hexadécyl-2-hydroxythiosulfate et d'octadécyl-2-hydroxythiosulfate	+0,50	+0,87	+0,60
5 3. Composition de référence tétrapropylènebenzènesulfonate (60°C) Unités	-	-	0
National Bureau of Standards.			

Les résultats de conservation de la blancheur obtenue avec le EDP à 0,03 % sont sensiblement supérieurs aux résultats obtenus par le STP à 0,03 % avec chacun des deux agents tensio-actifs différents testés. Plus surprenantes encore sont les valeurs de conservation de la blancheur du EDP à 0,03 %, colonne B, qui sont supérieures aux valeurs obtenues en utilisant le STP à la concentration de 0,06 %. Il était inattendu d'obtenir ces performances supérieures du EDP par rapport au STP dans ce domaine important de la détergence qui est la conservation de la blancheur.

Les tests de blanchissage précédents mettent en valeur les excellents résultats de détergence obtenus avec les nouveaux adjuvants de détergence de l'invention en comparaison d'un adjuvant à base de tripolyphosphate de sodium. De plus, on obtient les mêmes bons résultats dans les domaines du nettoyage, de la blancheur et de la conservation de la blancheur en utilisant les composés méthylènediphosphonate substitués de l'invention comme adjuvants d'autres agents tensio-actifs détergents en dehors de ceux pour lesquels des valeurs ont été présentées ci-dessus. Bien que non complète une liste de composés détergents con enables du type savon et non-savon,



a été donné plus haut. De plus, on peut utiliser également les nouveaux composés décrits ici comme adjuvants de détergence, mais on peut aussi les utiliser avec d'autres adjuvants minéraux et organiques.

5

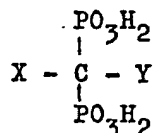
Bien que les principes de cette invention aient été illustrés ici au moyen d'exemples et de tests particuliers, il est entendu que l'invention ne doit pas être limitée à ces exemples purement illustratifs.

#### REVENDICATIONS

10

L'invention a pour objet :

1.- A titre de produits industriels nouveaux, les composés ayant la formule générale suivante :



15

dans laquelle X et Y sont l'un des radicaux suivants :  
brome, fluor, benzyle, carboxyméthylène ou un atome d'hydrogène, l'un au moins des groupes X et Y étant différent de l'hydrogène.

20

2.- A titre de produits industriels nouveaux les sels solubles dans l'eau des composés décrits dans le paragraphe 1.-, tels que les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et d'ammonium substitué, notamment les sels alcalins des acides benzylméthylènediphosphonique, bis (benzyl) méthylènediphosphonique, monobromométhylènediphosphonique, dibromométhylène-diphosphonique, monofluorométhylène diphosphonique, difluorométhylène-diphosphonique, ou un 2-carboxyéthylidène diphosphonate ou bis(carboxyméthyl)méthylènediphosphonate alcalin.

25

3.- A titre de produit industriel nouveau, une composition détergente améliorée comprenant un agent tensio-actif détergent organique et à titre d'adjuvant de détergence, un composé selon les paragraphes 1.- ou 2.-, le rapport de l'adjuvant à l'agent tensio-actif étant compris entre 1 : 3 et 10 : 1 environ.

4.- Dans une telle composition détergente, les caractéristiques complémentaires suivantes considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a) la composition détergente donne en solution un pH de 8 à 12 environ;

b) le pourcentage de l'adjuvant par rapport au détergent varie de 1 : 2 à 5 : 1 environ et la composition détergente donne en solution un pH de 9,5 à 11,5 environ;

c) l'agent tensio-actif détergent est un agent tensio-actif anionique, non-ionique, ampholyte ou zwitterionique ou un mélange desdits agents;

d) la composition détergente est liquide et le pourcentage de l'adjuvant par rapport à l'agent tensio-actif détergent varie de 1 : 2 à 3 : 1 environ;

e) l'agent tensio-actif détergent organique comprend un sel alcalin anionique soluble dans l'eau, un produit de réaction sulfurique organique ayant dans sa molécule un radical alcoyle de 8 à 22 atomes de carbone et un radical ester sulfurique ou sulfonique, la composition détergente donnant un pH en solution aqueuse allant de 8 à 12 environ;

f) le détergent actif anionique de la composition de nettoyage et de blanchissage est un alcoyl sulfate alcalin, dans lequel le substituant alcoyle contient de 8 à 18

7

g) la composition détergente liquide améliorée pour gros travaux, spécialement efficace dans l'eau froide est essentiellement constituée d'un sel tripotassique soluble dans l'eau de l'acide éthylidène phosphonique à titre d'adjuvant et d'un agent tensio-actif détergent synthétique organique soluble dans l'eau tel qu'un agent tensio-actif anionique, non-ionique, zwitterionique, ampholyte ou un de leurs mélanges, le pourcentage de l'adjuvant par rapport à l'agent tensio-actif détergent variant de 3 : 1 à 10 : 1 environ, la composition donnant en solution aqueuse un pH compris entre 8 et 12.

BRUXELLES, le 10 novembre 1965  
P. n° The Procter & Gamble Company  
P. n° L. MASCHERI

*[Handwritten signature]*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**